

DERWENT-ACC-NO: 1979-55441B

DERWENT-WEEK: 200400

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Storage battery giving constant discharge voltage for long periods - has an electrolyte of organic solvent, e.g. propylene carbonate, and an inorganic salt solute, e.g. lithium chlorate

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CHEM CO LTD[HITB], HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1977JP-0142765 (November 30, 1977)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 54075535 A	June 16, 1979	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): H01M004/50

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54075535A

BASIC-ABSTRACT:

The storage battery comprises a positive electrode, a non-aq. organic electrolyte and a negative electrode of light metal, such as Li or Na. The electrolyte consists of an organic solvent and a solute of inorganic salt, such as LiClO₄. The solvent is propylene carbonate and/or dicarboxylic acid diester, such as dimethyl oxalate, diethyl oxalate, dimethyl malonate, diethyl malonate, dimethyl succinate, diethyl succinate or diethyl glutarate. The positive electrode consists of MnO₂ which has been irradiated by microwaves of wave-length 1 - 20 cm in the organic solvent.

The storage battery has an improved positive electrode and can give a constant discharge voltage for periods >100 hrs.. The positive electrode further contains a conducting agent of graphite and a binder of PTFE.

TITLE-TERMS: STORAGE BATTERY CONSTANT DISCHARGE VOLTAGE LONG PERIOD
ELECTROLYTIC ORGANIC SOLVENT PROPYLENE CARBONATE INORGANIC SALT
SOLUTE LITHIUM CHLORATE

DERWENT-CLASS: A85 E17 L03 X16

CPI-CODES: A12-E06; E35-S; L03-E01B; L03-E01C;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A425 A940 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801
C550 A400 Q334 Q451 Q454 M781 R034 R038 R032 R035
R036 M411 M902

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A425 A940 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801
C550 A400 Q334 Q451 Q454 M781 R034 R038 R032 R035
R036 M411 M902

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A400 A421 A425 A940 A990 C108 C550 C730 C801 C802
C803 C804 C805 C807 M411 M781 M903 Q334 Q451 Q454
R032 R034 R035 R036 R038

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

A400 A421 A425 A940 A990 C108 C550 C730 C801 C802
C803 C804 C805 C807 M411 M781 M903 Q334 Q451 Q454
R032 R034 R035 R036 R038

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0210 0231 0947 2682 2739

Multipunch Codes: 011 04- 062 064 087 60- 609 623 627 688 011 04- 062 064 087
60- 609 623 627 688

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—75535

⑪Int. Cl.²
H 01 M 4/50

識別記号 ⑫日本分類
57 A 0

庁内整理番号
7354—5H

⑬公開 昭和54年(1979)6月16日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭電池

⑮特 願 昭52—142765

⑯出 願 昭52(1977)11月30日

⑰発 明 者 加原俊樹

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
堀場達雄

同

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
江波戸昇

同

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

⑰発 明 者 田村弘毅

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
丹野和夫

同

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
株式会社日立製作所

⑱出 願 人

東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号

同

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿二丁目1番
1号

⑲代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 電池

特許請求の範囲

1. 非水の有機溶媒中でマイクロ波照射処理をほ
どこした二酸化マンガンを正極活物質とし、リ
チウム、ナトリウムのごとき軽金属を負極活物
質とすることを特徴とする電池。

発明の詳細な説明

本発明は、リチウム、ナトリウムなどの軽金属
を負極活物質とし、非水の有機電解質を用いる電
池に係り、特に正極活物質として、二酸化マンガ
ンを用いる電池に関する。

リチウム、ナトリウムなどの軽金属を負極活物
質とする電池は、負極活物質の電気陰性度が大き
なために、高電圧を示し、また負極活物質の重量が
小さいために、高エネルギー密度を示す。しかし、
リチウムやナトリウムなどの軽金属は非常に活性
で、酸素や水が存在すると、ただちにこれらと反
応して酸化物になる。したがって、水溶液系の電
解質を用いることは困難であり、一般に非水系の

有機溶媒にリチウムの無機塩を溶解した、いわゆ
る有機電解質が用いられている。一方、正極活物
質としては、有機電解質に不溶な金属ハロゲン化
物や金属酸化物が用いられているが、これらの物
質に水分が含まれていると、この水分がリチウム
やナトリウムなどの軽金属と直接反応して、電池
の特性を劣化させる原因となる。したがって、正
極活物質中に含まれる水分は充分に除去する必要
がある。

各種金属酸化物の中で、二酸化マンガンは、経
済性、およびリチウムやナトリウムなどの軽金属
の酸化剤として、有望な正極活物質であると考え
られる。しかし、この二酸化マンガ人には多量の
付着水や結合水があり、このまま使用したのでは、
電池の特性、とくに寿命特性が劣つたものとなる。
そこで、これらの付着水や結合水を除去するため
に、加熱する方法がこころみられている。付着水
は、120℃程度に加熱するだけで容易に除去す
ることができるが、結合水は、それ以上の300
～400℃の温度に加熱しないと完全に除去する

ことができないと一般にいわれている。しかし、このように高温に加熱した場合、電池の正極活物質として、もつとも活性が大きいといわれている $\gamma\text{-MnO}_2$ は、不活性な $\beta\text{-MnO}_2$ に一部変態し、電池の放電容量も減少するという欠点がある。また、完全に結合水を除去するためには、 $300\sim400^\circ\text{C}$ で長時間加熱しなければならないので、時間的に損失が大きいこと、および加熱温度の制御に注意しなければ、 MnO_2 が分解して Mn_2O_3 に変化するという問題がある。

本発明の目的は、上記したような欠点や問題点を解決するために、 $\gamma\text{-MnO}_2$ の結合水を高温に加熱することなく、しかも短時間に除去し、すぐれた電気化学的活性を有する二酸化マンガンを正極活物質とする電池を提供するにある。

本発明は、非水の有機溶媒中に保持した $\gamma\text{-MnO}_2$ にマイクロ波を短時間照射し、結合水を励起せしめ、これを非水の有機溶媒中に溶解させ、無水の $\gamma\text{-MnO}_2$ を得るものである。非水の有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、 γ -

ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルサルホキシド、エチレンカーボネートなどが好適である。

以下、本発明の実施例について説明する。

電解酸化法で得た $\gamma\text{-MnO}_2$ 20g を炭素繊維で作った網袋の中に入れ、これを非水性の有機溶媒中に浸漬した。非水の有機溶媒としては、脱水したプロピレンカーボネート 200ml を用いた。なお、 $\gamma\text{-MnO}_2$ はあらかじめ真空中で 110°C に加熱して、付着水を除去したものを用いた。これに出力 200W、周波数 2000~3000MHz、波長 1~20cm のマイクロ波を 20~40 秒間照射した。その後、網袋を有機溶媒から取り出し、乾燥アルゴンガスを充填したグローブボックス中に移し、グローブボックス中で $\gamma\text{-MnO}_2$ 3 を取り出した。このように処理した $\gamma\text{-MnO}_2$ 10 部に対して、黒鉛を 1 部、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末を 0.5 部添加して、充分に混合したのち、これを第 1 図に示した電池ケース 8 内に充填した。このとき、二酸化マンガン量が約 0.65g

となるようにした。なお、電池ケース 8 は、0.3mm の肉厚の鋼にニッケルメッキをほどこしたもので、内径 15mm である。次に、上ぶた 9 内に充填したリチウム 5、セパレータ 7 を重さね、パッキング 10 を介して締めつけて、電池を作った。セパレータ 7 は、ポリプロピレン製の不織布で、これには、プロピレンカーボネートに 1mol/l の過塩素酸リチウムを溶解した有機電解質を含浸してある。また、パッキング 10 はネオプレンゴム製、上ぶた 9 は、肉厚 0.3mm の鋼にニッケルメッキをほどこしたものである。

第 2 図に、上記した本発明で得た二酸化マンガンをういた電池の放電試験結果を示す。図中に記号 A で示したものが本発明によるものである。なお、放電電流値は 1mA とした。比較のために、電解酸化法によつて得た $\gamma\text{-MnO}_2$ を真空中で 110°C に加熱して付着水を除去したのち、プロピレンカーボネート中に浸漬しただけで、マイクロ波を照射しない二酸化マンガンをうい、他は上記した方法とまったく同様にして得た電池の特性

を図中に記号 B で、また、 $\gamma\text{-MnO}_2$ を真空中 400°C で加熱処理した二酸化マンガンをうい、他は上記した方法とまったく同様にして得た電池の特性を記号 C で示す。

第 2 図から明らかなように本発明による二酸化マンガンをういたものが、他のものよりすぐれた放電特性を示す。

なお、X 線回折法でしらべた結果では、本発明の処理による二酸化マンガンは $\gamma\text{-MnO}_2$ のみであつた。

このように、電池の放電特性が向上する理由としては、本発明によつて、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 中の結合水を完全に取り除くことができ、しかも $\gamma\text{-MnO}_2$ を $\beta\text{-MnO}_2$ に変態しなかつたためと思われる。

以上、本発明では、有機溶媒中に二酸化マンガンを浸漬したのち、マイクロ波処理をする方法について述べたが、この他に、二酸化マンガンから有機溶媒中に移つた水を除去するために、ナトリウムやリチウムを入れた有機溶媒中で二酸化マンガンをマイクロ波を照射してみたが、いずれの方

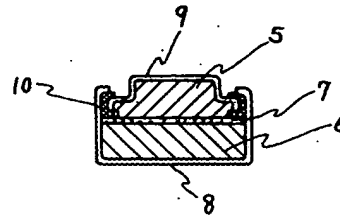
法で得た二酸化マンガンをを用いても、電池の性能に差は認められなかつた。

以上述べた如く、本発明はその工業的価値が極めて大きいものである。

図面の簡単な説明

第1図は本発明による電池の断面を示したものの、第2図は本発明による電池の放電特性を他のものと比較して示したものである。

5…リチウム、6…二酸化マンガ、7…セパレータ、8…電池ケース、9…上蓋、10…パッキン



代理人 弁理士 高橋明夫

第 2 図

